

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Assistant Commissioner for Patents
United States Patent and Trademark
Office
Box PCT
Washington, D.C. 20231
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year)

14 August 2000 (14.08.00)

International application No.

PCT/DE99/04029

Applicant's or agent's file reference

International filing date (day/month/year)

17 December 1999 (17.12.99)

Priority date (day/month/year)

22 December 1998 (22.12.98)

Applicant

FISCHER, Klaus et al

1. The designated Office is hereby notified of its election made:



in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:

14 July 2000 (14.07.00)



in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was

was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

Authorized officer

Kiwa Mpay

Telephone No.: (41-22) 338.83.38

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT DEM GEBIET DES PATENTWESSENS

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts	WEITERES VORGEHEN	siehe Mitteilung über die Übermittlung des Internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5
Internationales Aktenzeichen	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr)	(Früheste) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr)
PCT/DE 99/ 04029	17/12/1999	22/12/1998
Anmelder		
TECHNISCHE UNIVERSITÄT DRESDEN et al.		

Dieser Internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser Internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 3 Blätter.



Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. Grundlage des Berichts

- a. Hinsichtlich der Sprache ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.



Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

- b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das



in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.



zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.



bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.



bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.



Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.



Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2.



Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen (siehe Feld I).

3.



Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).

4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfindung



wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.



wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

5. Hinsichtlich der Zusammenfassung



wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.



wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der Zeichnungen ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. _____



wie vom Anmelder vorgeschlagen



weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.



weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.



keine der Abb.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

DE 99/04029

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGS- GEGENSTANDES
IPK 7 C05F11/02 C05G3/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C05F C05G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 282 250 A (AMERICAN COLLOID CO) 14. September 1988 (1988-09-14) Ansprüche	8-10
A	Seite 3, Zeile 4 -Seite 11, Zeile 14 ---	1-7
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 199338 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class C04, AN 1993-301457 XP002134110 & SU 1 763 437 A (UKR COAL ENRICHMENT BRIQUETTING INST), 23. September 1992 (1992-09-23) Zusammenfassung ----- -/-	1,4,6-10



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"A" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

27. März 2000

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

06/04/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

RODRIGUEZ FONTAO, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

DE 99/04029

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 302 524 A (VAN DE VENTER HENDRIK A ET AL) 12. April 1994 (1994-04-12) Spalte 1, Zeile 19 -Spalte 4, Zeile 60; Ansprüche	8-10
X	DE 22 47 938 A (KALK CHEMISCHE FABRIK GMBH) 11. April 1974 (1974-04-11) in der Anmeldung erwähnt	8-10
A	das ganze Dokument	1-7
A	US 5 720 792 A (FISCHER KLAUS ET AL) 24. Februar 1998 (1998-02-24) Ansprüche 1-8 Spalte 1, Zeile 43 -Spalte 4, Zeile 3	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

DE 99/04029

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0282250	A	14-09-1988	US 5026416 A AT 64586 T GR 3002169 T IN 173088 A JP 63301804 A KR 9610587 B US 5034045 A	25-06-1991 15-07-1991 30-12-1992 05-02-1994 08-12-1988 06-08-1996 23-07-1991
SU 1763437	A	23-09-1992	NONE	
US 5302524	A	12-04-1994	AU 624506 B AU 5496990 A DE 4015277 A FR 2646754 A GB 2231564 A, B IT 1241137 B JP 3008788 A ZA 9003524 A	11-06-1992 15-11-1990 22-11-1990 16-11-1990 21-11-1990 29-12-1993 16-01-1991 27-02-1991
DE 2247938	A	11-04-1974	NONE	
US 5720792	A	24-02-1998	DE 4308951 A AT 156793 T CA 2157275 A WO 9421576 A DE 59403735 D EP 0689526 A ES 2111296 T	22-09-1994 15-08-1997 29-09-1994 29-09-1994 18-09-1997 03-01-1996 01-03-1998

09/868688
Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/DE99/04029	International filing date (day/month/year) 17 December 1999 (17.12.99)	Priority date (day/month/year) 22 December 1998 (22.12.98)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C05F 11/02		
Applicant TECHNISCHE UNIVERSITÄT DRESDEN		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
2. This REPORT consists of a total of <u>4</u> sheets, including this cover sheet. <input type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT). These annexes consist of a total of _____ sheets.
3. This report contains indications relating to the following items: I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report II <input type="checkbox"/> Priority III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement VI <input type="checkbox"/> Certain documents cited VII <input type="checkbox"/> Certain defects in the international application VIII <input checked="" type="checkbox"/> Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 14 July 2000 (14.07.00)	Date of completion of this report 22 February 2001 (22.02.2001)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/DE99/04029

I. Basis of the report

1. With regard to the **elements** of the international application:*

- ☐ the international application as originally filed
- ☒ the description:
 pages _____ 1-10 _____, as originally filed
 pages _____, filed with the demand
 pages _____, filed with the letter of _____
- ☒ the claims:
 pages _____ 1-10 _____, as originally filed
 pages _____, as amended (together with any statement under Article 19
 pages _____, filed with the demand
 pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the drawings:
 pages _____, as originally filed
 pages _____, filed with the demand
 pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the sequence listing part of the description:
 pages _____, as originally filed
 pages _____, filed with the demand
 pages _____, filed with the letter of _____

2. With regard to the **language**, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language _____ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).**

* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

** Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/DE 99/04029

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims	1 - 10	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	2 - 10	YES
	Claims	1	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1 - 10	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

Reference is made to the following documents:

D1: DE-A-22 47 938 (KALK CHEMISCHE FABRIK GMBH)
11 April 1974 (1974-04-11), cited in the
application

D2: DATABASE WPI Section Ch, Week 199338 Derwent
Publications Ltd., London, GB; Class C04,
AN 1993-301457 XP002134110 & SU 1 763 437 A (UKR
COAL ENRICHMENT BRIQUETTING INST), 23 September
1992 (1992-09-23)

D1 and D2 describe very similar brown coal treatment
processes which produce organic fertilizers which, in
terms of the method insofar as the subject matter of Claim
1 is concerned, do not appear to be associated with any
advantages; the essential inventive measures appear to be
formulated first in dependent Claim 2.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/DE 99/04029

VIII. Certain observations on the international application

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

In Claim 10 the back-reference to Claims 1 to 9 is incorrect (8 to 9 is correct). In the last line of Claim 8 the meaning of "solid organically" is unclear.

VERTRAG ÜBER INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

REC'D 26 FEB 2001

WIPO PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts DE 99 04029	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/DE99/04029	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 17/12/1999	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag) 22/12/1998
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C05F11/02		
Anmelder TECHNISCHE UNIVERSITÄT DRESDEN et al.		



- Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
- Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 4 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.

☐ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).

Diese Anlagen umfassen insgesamt Blätter.

- Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☒ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 14/07/2000	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 22.02.2001
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter Grundke, H Tel. Nr. +49 89 2399 8564 

I. Grundlage des Berichts

1. Dieser Bericht wurde erstellt auf der Grundlage (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigefügt, weil sie keine Änderungen enthalten.*):

Beschreibung, Seiten:

1-10 ursprüngliche Fassung

Patentansprüche, Nr.:

1-10 ursprüngliche Fassung

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung, Seiten:
- ☐ Ansprüche, Nr.:
- ☐ Zeichnungen, Blatt:

5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	1-10
	Nein: Ansprüche	
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	2-10
	Nein: Ansprüche	1
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-10
	Nein: Ansprüche	

- 2. Unterlagen und Erklärungen**
siehe Beiblatt

VIII. Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Zur Klarheit der Patentansprüche, der Beschreibung und der Zeichnungen oder zu der Frage, ob die Ansprüche in vollem Umfang durch die Beschreibung gestützt werden, ist folgendes zu bemerken:
siehe Beiblatt

Punkt V:

Es wird auf die folgenden Dokumente verwiesen:

- D1: DE 22 47 938 A (KALK CHEMISCHE FABRIK GMBH) 11. April 1974 (1974-04-11) in der Anmeldung erwähnt
- D2: DATABASE WPI Section Ch, Week 199338 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class C04, AN 1993-301457 XP002134110 & SU 1 763 437 A (UKR COAL ENRICHMENT BRIQUETTING INST), 23. September 1992 (1992-09-23)

Die Dokumente D1 und D2 beschreiben sehr ähnliche Braunkohlebehandlungsprozesse unter Erhalt von organischen Düngemitteln, die verfahrensmäßig, soweit der Gegenstand des Anspruchs 1 betroffen ist, nicht mit irgendwelchen Vorzügen verbunden zu sein scheinen; die wesentlichen erfinderischen Maßnahmen scheinen erst im abhängigen Anspruch 2 formuliert zu sein.

Punkt VIII:

In Anspruch 10 ist der Rückbezug auf Ansprüche 1 bis 9 nicht korrekt (korrekt 8 bis 9).
In Anspruch 8 ist in der letzten Zeile die Bedeutung von "fester organisch" unklar.

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : C05F 11/02, C05G 3/00	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/37394 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 29. Juni 2000 (29.06.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE99/04029 (22) Internationales Anmeldedatum: 17. Dezember 1999 (17.12.99) (30) Prioritätsdaten: 198 59 068.7 22. Dezember 1998 (22.12.98) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): TECHNISCHE UNIVERSITÄT DRESDEN [DE/DE]; Dezernat 5, SG 5.1, Mommsenstrasse 13, D-01069 Dresden (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): FISCHER, Klaus [DE/DE]; Frauensteiner Strasse 2, D-01737 Grillenburg (DE). SCHIENE, Rainer [DE/DE]; Weissiger Höhe 3b, D-01737 Tharandt (DE). KATZUR, Joachim [DE/DE]; Virchowstrasse 1a, D-03546 Lübben (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: TECHNISCHE UNIVERSITÄT DRESDEN; Sender, Frank, Dezernat 5, SG 5.1, D-01062 Dresden (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AE, AU, AZ, BR, CA, CN, HU, IL, IN, US, ZA, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(54) Title: ORGANIC FERTILIZER HAVING HUMIC PROPERTIES, ITS METHOD OF PRODUCTION AND ITS USE (54) Bezeichnung: ORGANISCHES DÜNGEMITTEL MIT HUMINSTOFFCHARAKTER SOWIE VERFAHREN ZU SEINER HERSTELLUNG UND VERWENDUNG (57) Abstract <p>The invention relates to a method for producing an organic fertilizer having humic properties by oxidation and ammonification of lignite. The method is characterized in that the lignite is suspended in an aqueous-ammoniacal medium with a pH of more than 9 to 12, partially dissolved in the process and oxidized at a temperature of between 20 and 100 °C at normal pressure. The organic fertilizer is obtained as dispersion in the aqueous medium, by thickening or by drying, so that a C/N ratio of between 9 and 15 is achieved. The invention also relates to an organic fertilizer and its use. The above method makes it possible to produce an organic fertilizer having a humus-like structure and long-term fertilizing action from lignite and to use same as such a fertilizer or as additive in substrates improving crop yield and soil quality.</p> (57) Zusammenfassung <p>Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines organischen Düngemittels mit Huminstoffcharakter, durch oxydierende und ammonisierende Behandlung von Braunkohle, dadurch gekennzeichnet, daß die Braunkohle in einem wäßrig-ammoniakalischen Milieu mit einem pH-Wert größer 9 bis 12 suspendiert und dabei teilweise gelöst und bei einer Temperatur von 20 bis 100 °C bei Normaldruck oxydiert wird, und das organische Düngemittel als Dispersion im wäßrigen Milieu, durch Eindicken oder Trocknen gewonnen wird, wobei ein C/N-Verhältnis von 9 bis 15 erhalten wird. Ein organisches Düngemittel sowie seine Verwendung ist beschrieben. Mit dem Verfahren läßt sich ein organisches Düngemittel aus Braunkohle mit humusähnlicher Struktur und Langzeitdüngewirkung herstellen und als solches oder als Zusatz zu ertrags- und bodenverbessernden Substraten verwenden.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Organisches Düngemittel mit Huminstoffcharakter sowie Verfahren zu seiner Herstellung und Verwendung

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines organischen Düngemittels mit Huminstoffcharakter nach dem Oberbegriff des Anspruchs 1. Die Erfindung betrifft weiterhin ein nach dem Verfahren hergestelltes Düngemittel mit einer besonderen stofflichen Zusammensetzung sowie dessen Verwendung. Das Düngemittel läßt sich als naturnahes Mittel zur nachhaltigen Pflanzenernährung und zur Bodenverbesserung anwenden.

Auf Grund ihrer chemischen Eigenschaften und ihrer Verfügbarkeit hat Braunkohle schon seit längerer Zeit Interesse als Ausgangsmaterial für die Herstellung von Stoffen bzw. Stoffgemischen mit Düngewirkung gefunden.

So ist aus der DE 22 47 938 A ein Verfahren nach dem Oberbegriff des Anspruchs 1 bekannt. Rohbraunkohle wird in wäßriger Suspension bei erhöhter Temperatur (80° bis 200°C) und erhöhtem Druck (bis 50 atü) oxidierend und ammonisierend behandelt. Die Suspension enthält 95 bis 70 Gewichtsprozent Wasser, wird mit Ammoniak versetzt, in einem Druckgefäß auf Umsetzungstemperatur erhitzt und dann durch Einpressen von reinem Sauerstoff auf Umsetzungsdruck gebracht. Eine bestimmte Art und Weise der Einstellung eines bestimmten pH-Wertes ist nicht beschreiben.

Aus der EP 0 298 710 ist ein Verfahren bekannt, bei dem Kohle mit einem wäßrigen Medium zu einer Aufschlämmung mit einem pH-Wert im Bereich von 4 bis 9 verarbeitet wird. Die Aufschlämmung wird mit einem gasförmigen Oxydationsmittel, wie Sauerstoff, Luft und Mischungen davon, oxydiert. Die Oxydation erfolgt bei Temperaturen von 100 bis 300 °C, bei einem Druck von 0,1 bis 10 MPa und einer Reaktionszeit von 5 bis 600 Minuten. Das so oxydierte Produkt weist nur einen Stickstoffanteil von unter 2 % auf. Es ergibt sich ein ungünstiges C/N-Verhältnis von ca. 35 bis 40.

Aus der DE 40 15 277 A1 ist ein Verfahren zur Wachstumsstimulation von Sämlingen bekannt, welches darin besteht, daß ein Kohleoxydationsprodukt dem Medium, in dem der Sämling wächst, zugeführt wird. Als Kohleoxydationsprodukt wird ein Produkt vorgeschlagen, welches

durch trockene Oxydation der Kohle mit Sauerstoff, insbesondere Luft, bei einer Temperatur zwischen 120 und 350 °C und einem Partialdruck des Sauerstoffs zwischen 0,01 und 1 MPa, vorzugsweise zwischen 0,01 und 0,5 MPa, während einer Kontaktzeit zwischen 15 und 600 Minuten hergestellt wird. Als ein weiteres Kohleoxydationsprodukt wird ein Produkt vorgeschlagen, das gemäß der EP 0 298 710 hergestellt wird. Das durch trockene Oxydation hergestellte Kohleoxydationsprodukt weist typischerweise einen Stickstoffanteil von unter 2 % und ein C/N-Verhältnis von ca. 35 auf.

Gemäß der US 3 607 212 wird Braunkohle mit anorganischem Material und/oder organischen Massenabfällen gemischt. Diese Gemische werden gegebenenfalls vorher einer mechanischen Bearbeitung und/oder Hydrolyseprozessen unterworfen.

Weiter bekannte Arbeiten beziehen sich auch auf den hohen Gehalt der Braunkohle an Kohlehuminsäuren und die Möglichkeiten, diese Huminsäuren zu gewinnen. Die Kohlehuminsäuren sind beispielsweise gemäß der US 3 770 411 mit wäßrigem Ammoniak extrahiert und die Extrakte mit Phosphorsäure umgesetzt worden.

Aus der US 4 013 440 ist ein Verfahren bekannt, bei dem Kohle direkt mit Harnstoff bzw. Harnstofflösungen behandelt und diese Produkte nachfolgend mit HNO_3 bzw. H_2O_2 oxydiert werden.

In Mukherjee, P. N. u. a.: Proc. Nat. Acad. Sci. India, vol. A 38, 1961, No. 1, S. 124 – 126 war das Ziel verfolgt worden, aus Kohle organomineralische Düngemittel mit hohem Stickstoffgehalt (10...20 %) auf direktem Wege herzustellen. Bei dem beschriebenen Verfahren handelt es sich um die Umsetzung von Kohle mit Ammoniak/Luft/Sauerstoff-Gemischen jedoch in Fließbettverfahren bei hohen Temperaturen im Bereich von 250 bis 325 °C nach dem Prinzip der Amoxydation.

Außerdem sind aus der Druckschrift Gürüz; Kemal: Oxy-ammoniation of Elbistan lignite to produce a nitrogenous fertilizer, Fuel, 1980, Vol. 59, S. 772 – 776 Untersuchungen bekannt geworden, bei denen eine bestimmte Braunkohle mit wäßrigem Ammoniak und Sauerstoff bei Überdruck in einem Autoklaven bei erhöhten Temperaturen umgesetzt wurde. Der Sauerstoffdruck gemessen bei 25 °C lag in Größenordnungen von 0,1 bis 2,3 MPa. Um einen hohen N-Gehalt zu erreichen, wurde die Braunkohle mit Mineralsäuren vorbehandelt. Das so hergestellte Produkt weist einen Gehalt von 8.8 bis 18 % Gesamtstickstoff auf, wobei bis zu 64 % als wasserlösliche Anteile in der Ammonium-Form vorliegen. Dieser Dünger kann als reiner

Stickstoffdünger mit hohem Ammonium-Anteil bewertet werden.

Aus der EP 0 689 526 B1 ist noch ein Verfahren zur Herstellung eines organischen Düngemittels durch oxydative Ammonolyse von technischen Lignin bekannt, wobei das Lignin durch Ausfällen aus Ablaugen von alkalischen Zellstoffaufschlußverfahren bzw. aus alkalischen Ligninextrakten gewonnen wird. Die Besonderheit des Verfahrens besteht darin, daß das Ausfällen des Lignins im alkalischen Bereich beendet wird. Das organische Düngemittel zeichnet sich durch einen besonders hohen Anteil an fester organisch gebundenen Stickstoff (55 % bis 85 %, gemessen am Gesamtstickstoffgehalt des Düngemittels) aus.

Zur Durchführung des Verfahrens wird frei verfügbares technisches Lignin benötigt.

Aufgabe der Erfindung ist es, einen in der Natur in großen Mengen verfügbaren organischen Rohstoff durch ein Verfahren in ein organisches Düngemittel mit ausgeprägtem Huminstoffcharakter, mit erhöhtem Stickstoffgehalt bei günstigem C/N-Verhältnis und Langzeitdüngewirkung umzusetzen.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die Braunkohle in einem wäßrig-ammoniakalischen Milieu mit einem pH-Wert größer 9 bis 12 suspendiert und dabei teilweise gelöst und bei einer Temperatur von 20 bis 100°C bei Normaldruck oxydiert wird, und das organische Düngemittel als Dispersion im wäßrigen Milieu, durch Eindicken oder Trocknen gewonnen wird, wobei ein C/N-Verhältnis von 9 bis 15 erhalten wird.

Die Besonderheit des Verfahrens besteht dabei darin, daß die Braunkohle in einem Gemisch einer wäßrigen Suspension und Lösung unter alkalischen Bedingungen in Gegenwart eines N-basischen Reaktanten, wie im besonderen Ammoniak, schonend oxydiert wird.

Bei einer vorteilhaften Variante des Verfahrens wird Braunkohle zunächst in ein wäßrig-ammoniakalisches Gemisch von Suspension und Lösung überführt und nun im Reaktor, der nach dem Injektorprinzip aufgebaut ist, zunächst ohne Zufuhr von Sauerstoff/Luft alkalisch aktiviert und dabei über eine regelbare Zeit bis zu 0,5 h auf die Oxydationstemperatur gebracht.

Um eine schonende, aber effektive Oxydation schon bei relativ niedriger Reaktionstemperatur weit unter 100°C zu erreichen, wird jetzt das Oxydationsgas über den Injektor in das Reaktionsgemisch eingespeist. Nach dieser Verfahrensweise entsteht ein System aus Flüssigkeit und feinblasigem Schaum mit einer großen Austauschfläche zwischen dem organischen Material

in der Flüssigkeit und dem Oxydationsgas. Dadurch kann die effektive Oxydation sowohl durch Sauerstoff als auch durch Luft und hier mit einem im Vergleich zur Anwendung von reinem Sauerstoff wesentlich geringeren Sauerstoffpartialdruck weit unter 0,1 MPa realisiert werden. Nachdem die vorgegebene Reaktionszeit erreicht ist, wird der Sauerstoffeintrag geschlossen und die Reaktion abgebrochen. Das Reaktionsgemisch wird jetzt ohne weitere Sauerstoffzufuhr auf eine Temperatur abgekühlt, die für eine Aufarbeitung notwendig ist. Der spezielle Reaktor ermöglicht dabei vorteilhafterweise Abkühlzeiten < 1 Stunde.

Die Oxydation kann mit Luft oder Sauerstoff, oder Luft/Sauerstoff- Gemischen und in einem wäßrig-ammoniakalischen Milieu mit einer Ammoniakkonzentration bis zu 7 % durchgeführt werden. Die Braunkohlen kann mit unterschiedlicher Partikelgröße eingesetzt werden.

Vorteilhaft wird die Oxydation bei einer Reaktionstemperatur bis 100 °C über einen Zeitraum von 0,5 bis 4 Stunden geführt.

Gemäß einer besonderen Ausführung des Verfahrens wird als Ausgangsmaterial Braunkohle im Gemisch mit technischen Ligninen der Zellstoffindustrie, sowie der Holzhydrolyse, Braunkohle im Gemisch mit Lignin sowie Lignocellulosematerial aus dem Steam Explosion-Aufschluß zur Faserstoffherstellung und Braunkohle im Gemisch mit Lignocellulosematerial, wie Holz- bzw. Rindepartikel eingesetzt.

Eine weitere vorteilhafte Ausführung des Verfahrens sieht vor, daß bei oder im Anschluß an die Oxydation der Braunkohle oder der Braunkohle im Gemisch mit Ligninen eine weitere Dotierung mit Makro- und Mikronährstoffen, wie mit Phosphor, erfolgt.

Ein mit dem Verfahren hergestelltes organisches Düngemittel ist durch die im Anspruch 8 genannten Merkmale angegeben. Das erfindungsgemäße Düngemittel zeichnet sich durch ein besonders günstiges C/N-Verhältnis von 9 bis 15 aus, wobei bei diesem C/N-Verhältnis der Stickstoff in unterschiedlich gebundener Form vorliegt.

Eine Verwendung des organischen Düngemittels ist durch die im Anspruch 10 genannten Merkmale beschrieben.

Bei dem Verfahren war es überraschend, daß die Braunkohle, obwohl sie mit einem hohen Anteil

Strukturen von kohlespezifischem Humin- bzw. Fulvinsäuretyp vorliegt, die hochkondensiert sind, durch Oxydation im wäßrig-ammoniakalischen Milieu als Suspension bzw. teilweise gelöst, zu einem humusähnlichen Düngemittel mit einer Langzeitdüngewirkung umgesetzt werden kann. Durch das erfindungsgemäße Verfahren wird in die kohlespezifischen Huminstoffe Stickstoff in chemischer Bindung eingeführt und dabei werden diese Kohlehuminstoffe in ihrer chemischen Struktur so verändert, daß sie den unter natürlichen Bedingungen gebildeten Huminstoffen des Bodens im stärkeren Maße ähnlich sind. Gleichzeitig werden die hochmolekularen organischen Strukturen der Kohle, die nicht huminstoffähnlich sind, partiell abgebaut, d.h. zu kleineren Molekülgrößen aufgespalten und mit polaren Gruppen funktionalisiert.

Das Verfahren kann technologisch so umgesetzt werden, daß ein wäßrig-ammoniakalisches Gemisch von Suspension und Lösung des Ausgangsmaterials über einen Wärmetauscher im Kreislauf geführt und dabei das Oxydationsgas über ein Injektorsystem eingetragen wird.

Im Vergleich zu bisher bekannten Lösungen vereinigt das Verfahren in sich eine Reihe von Vorteilen.

Es zeichnet sich dadurch aus, daß Braunkohle als Ausgangsmaterial insgesamt ohne vorherige Trennoperationen umgesetzt wird und der bei der Umsetzung hergestellte Humusersatzstoff gleichfalls als Gesamtprodukt ohne nachfolgende zusätzliche Trennprozesse verwertet werden kann.

Als Oxydationsmittel wird Sauerstoff oder nur Luft eingesetzt. Im Gegensatz zu allen anderen bisher beschriebenen Verfahren einer derartigen Oxydation mit Sauerstoff oder Luft wird es erfindungsgemäß vorteilhafterweise unter schonenden Bedingungen bei Normaldruck und Temperaturen bis 100 °C geführt.

Die mit dem Verfahren aus Braunkohle hergestellten Produkte können bis zu 6 % Gesamtstickstoff enthalten, der in verschiedenartigen chemischen Bindungsformen vorliegt. Die chemischen Bindungsformen unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Hydrolysierbarkeit. Der in der Ammonium-Form gebundene Stickstoff (20 - 45 % des Gesamtstickstoffs) ist mit in Wasser suspendiertem MgO leicht als Ammoniak abzuspalten, während die organischen Bindungsformen (55 - 80 % des Gesamtstickstoffs) schwerer hydrolysierbar sind. Ein Teil des organisch gebundenen Stickstoffs liegt in der Amid-Form vor (bis 20 % des Gesamtstickstoffs), die auf normale Weise mit verdünnter Natronlauge unter den Bedingungen der Wasserdampfdestillation hydrolysiert werden kann. Der unter diesen experimentellen Bedingungen nicht hydrolysierbare

Anteil wird als fester organisch gebundener Stickstoff bezeichnet (bis 60 % des Gesamtstickstoffs).

Diese unterschiedlichen Bindungsformen des Stickstoffs verbunden mit der organischen Matrix bewirken, daß bei Anwendung der Produkte die Pflanzen nachhaltig und langfristig mit Stickstoff versorgt werden. Gleichzeitig damit wird der Austrag von Stickstoff ins Sicker- und Grundwasser erheblich verringert.

Die elementaranalytischen Daten der Produkte zeigen insgesamt die günstigen und erwünschten Veränderungen des Ausgangsmaterials, die durch das Verfahren erreicht werden.

Das hohe C/N-Verhältnis der Ausgangsbraunkohle von 93 konnte auf den für die Anwendung vorteilhaften Wert von 9 - 15 gesenkt werden.

Das Atomverhältnis H/C steigt von 1,05 bis auf 1,28 an. Während in den Kohlehuminsäuren etwa 1 - 1,5 % N organisch gebunden sind, beträgt dieser Anteil in den Humusersatzstoffen bis zu 4 %, ähnlich zu den unter natürlichen Bedingungen entstandenen Huminsäuren des Bodens.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren können Braunkohlen unterschiedlicher Standorte (Herkunft) als Ausgangsmaterial eingesetzt werden.

Es ist ein besonderer Vorteil des Verfahrens, daß als Ausgangsmaterial auch Gemische von Braunkohlen mit technischen Ligninen der Zellstoffindustrie sowie der Holzhydrolyse, von Braunkohlen mit Lignin sowie Lignocellulosematerial aus dem Steam Explosion-Aufschluß zur Faserstoffherstellung und von Braunkohle mit Lignocellulosematerial, wie Holz- bzw. Rindepartikel eingesetzt werden können.

Mit dem Einsatz oben genannter Gemische lassen sich Produkteigenschaften erreichen, die effektive Spezialanwendungen ermöglichen, wie z.B. zum Erosionsschutz.

Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich weiterhin dadurch aus, daß das Produkt zusätzlich mit Makro- und Mikronährstoffen, wie z. B. Phosphor dotiert werden kann.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand von Ausführungsbeispielen noch näher erläutert.

Ausführungsbeispiel 1

30 - 70 g Braunkohle mit Korngrößen im Bereich von $< 1,0$ mm, vorzugsweise $< 0,4$ mm wurden in 200 - 300 ml Ammoniak unter kräftigem Durchmischen suspendiert und dabei teilweise gelöst. Danach wurde in einer ersten Variante dieses Gemisch aus Suspension und Lösung unter Zugabe von 3000 - 3500 ml Ammoniak in den Reaktor eingefüllt.

Dieses Gemisch aus Suspension und Lösung wurde in einer zweiten Variante durch mehrstündiges Stehen unter gelegentlichem Schütteln und Durchmischen vorbehandelt. Anschließend wird wie bei Variante 1 verfahren.

Das Gemisch wird nun über einen Rohrreaktor und einen Wärmetauscher umgepumpt und auf die Reaktionstemperatur von 70 - 76 °C gebracht. Nachdem die vorgegebene Reaktionstemperatur erreicht ist, wird Sauerstoff mit einer Menge von 30 - 50 l/Std. über ein Injektionssystem zudosiert und die einsetzende oxydative Ammonolyse unter ständigem Umpumpen und gleichbleibender Zufuhr des Oxydationsgases über eine Reaktionszeit von 1 bis 4 Stunden geführt.

Mit dem Reaktionsende wird die Sauerstoffzufuhr geschlossen, das Reaktionsgemisch unter Umpumpen abgekühlt und nachfolgend ausgetragen. Das Reaktionsprodukt wird schließlich durch Eindampfung bzw. Vakuum eindampfung als Feststoff gewonnen.

Die Stickstoffausbeute wurde analytisch bestimmt.

Elementaranalyse:

C	53,50 %
H	5,32 %
N	5,97 %
S	0,45 %

Bindungsformen des Stickstoffs (in % des Gesamtstickstoff-Gehaltes)

Ammonium-N	32,8 %
organisch gebunden	67,2 %
Amid-N	11,1 %
fester organisch gebunden	56,1 %

Ausführungsbeispiel 2

Die Umsetzung wird wie im Ausführungsbeispiel 1, Variante 1 oder 2, durchgeführt. An Stelle von Sauerstoff wird jedoch Luft als Oxydationsgas in der Menge von 50 l/Std. zudosiert.

Die Stickstoffausbeute wurde analytisch bestimmt.

Elementaranalyse:

C	57,03 %
H	5,15 %
N	5,56 %
S	0,58 %

Bindungsformen des Stickstoffs (in % des Gesamtstickstoff-Gehaltes)

Ammonium-N	34,6 %
organisch gebunden	65,4 %
Amid-N	14,0 %
fester organisch gebunden	51,4 %

Ausführungsbeispiel 3

35 g Braunkohle mit Korngrößen im Bereich von $< 1,0$ vorzugsweise $< 0,4$ mm wurden in 200 ml Ammoniak unter kräftigem Durchmischen suspendiert und dabei teilweise gelöst und 35 g Alkalilignin in 200 ml Ammoniak gelöst. Dieses Gemisch aus Kohlesuspension und -lösung und die Ligninlösung wurden vereinigt und wie unter Ausführungsbeispiel 1, Variante 1 beschrieben sofort oder, wie unter Ausführungsbeispiel 1, Variante 2 beschrieben nach Vorbehandlung weiterverarbeitet.

Danach wurde dieses Gesamtgemisch unter Zugabe von 3000 - 3500 ml Ammoniak in den Reaktor eingefüllt.

Das Gemisch wurde anschließend über einen Rohrreaktor und einen Wärmetauscher umgepumpt und auf die Reaktionstemperatur von $70 - 76^{\circ}\text{C}$ gebracht.

Die Stickstoffausbeute wurde analytisch bestimmt.

Elementaranalyse:

C	55,92 %
H	5,46 %
N	5,56 %
S	0,86 %

Bindungsformen des Stickstoffs (in % des Gesamtstickstoff-Gehaltes)

Ammonium-N	35,3 %
------------	--------

organisch gebunden	64,7 %
Amid-N	11,5 %
fester organisch gebunden	53,2 %

Ausführungsbeispiel 4

35 g Braunkohle mit Korngrößen im Bereich von $< 1,0$ vorzugsweise $< 0,4$ mm wurden in 200 ml Ammoniak unter kräftigem Durchmischen suspendiert und dabei teilweise gelöst und 35 g Sulfitablaugentrockenpulver in 200 ml Ammoniak gelöst. Dieses Gemisch aus Kohlesuspension und -lösung und die Ligninlösung wurden vereinigt und wie unter Ausführungsbeispiel 1 Variante 1 beschrieben sofort oder, wie unter Ausführungsbeispiel 1, Variante 2 beschrieben nach Vorbehandlung weiterverarbeitet.

Danach wurde dieses Gesamtgemisch unter Zugabe von 3000 - 3500 ml Ammoniak in den Reaktor eingefüllt.

Das Gemisch wurde anschließend über einen Rohrreaktor und einen Wärmetauscher umgepumpt und auf die Reaktionstemperatur von $70 - 76^{\circ}\text{C}$ gebracht.

Die Stickstoffausbeute wurde analytisch bestimmt.

Elementaranalyse:

C	45,97 %
H	4,94 %
N	4,65 %
S	3,86 %

Bindungsformen des Stickstoffs (in % des Gesamtstickstoff-Gehaltes)

Ammonium-N	35,9 %
organisch gebunden	64,1 %
Amid-N	14,6 %
fester organisch gebunden	49,5 %

Ausführungsbeispiel 5

Die Umsetzung wurde wie im Ausführungsbeispiel 4 durchgeführt. An Stelle von Sauerstoff wurde jedoch Luft als Oxydationsgas in der Menge von 50 l/Std. zudosiert.

Die Stickstoffausbeute wurde analytisch bestimmt.

Elementaranalyse:

C	49,77 %
H	4,73 %
N	3,34 %
S	3,55 %

Bindungsformen des Stickstoffs (in % des Gesamtstickstoff-Gehaltes)

Ammonium-N	31,1 %
organisch gebunden	68,9 %
Amid-N	13,8 %
fester organisch gebunden	55,1 %

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines organischen Düngemittels mit Huminstoffcharakter, durch oxydierende und ammonisierende Behandlung von Braunkohle, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Braunkohle in einem wäßrig-ammoniakalischen Milieu mit einem pH-Wert größer 9 bis 12 suspendiert und dabei teilweise gelöst und bei einer Temperatur von 20 bis 100°C bei Normaldruck oxydiert wird, und das organische Düngemittel als Dispersion im wäßrigen Milieu, durch Eindicken oder Trocknen gewonnen wird, wobei ein C/N-Verhältnis von 9 bis 15 erhalten wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Braunkohle in ein wäßrig-ammoniakalisches Gemisch von Suspension und Lösung überführt und anschließend in einem Reaktor zunächst ohne Zufuhr von Sauerstoff oder Luft alkalisch aktiviert und dabei in einer bis zu 0,5 h regelbaren Zeit auf eine Oxydationstemperatur von unter 100°C gebracht wird, anschließend das Oxydationsgas bei einer Reaktionstemperatur unter 100°C und bei Luft oder Sauerstoff als Oxydationsgas unter Normaldruck und bei Luft/Sauerstoff-Gemischen als Oxydationsgas bei Normaldruck mit einem Sauerstoffpartialdruck im Bereich von 0,02 Mpa bis < 0,1 MPa in das Reaktionsgemisch jeweils nach dem Injektorprinzip eingespeist wird, und schließlich die Zufuhr von Oxydationsgas geschlossen und die Reaktion abgebrochen und das Reaktionsgemisch ohne weitere Oxydationsgaszufuhr auf eine für die weitere Aufarbeitung notwendige Temperatur abgekühlt wird, wobei die Abkühlzeit weniger als 1 h beträgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Oxydation mit Luft oder Sauerstoff, oder Luft/Sauerstoff- Gemischen und in einem wäßrig-ammoniakalischen Gemisch aus Suspension und Lösung mit einer Ammoniakkonzentration bis zu 7 % durchgeführt wird.
4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Braunkohlen mit unterschiedlicher Partikelgröße eingesetzt werden.
5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Oxydation über einen Zeitraum von 0,25 bis 4 Stunden geführt wird.
6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß die

Braunkohle im Gemisch mit technischen Ligninen der Zellstoffindustrie, sowie der Holzhydrolyse, Braunkohle im Gemisch mit Lignin sowie Lignocellulosematerial aus dem Steam Explosion-Aufschluß zur Faserstoffherstellung und Braunkohle im Gemisch mit Lignocellulosematerial, wie Holz- bzw. Rindepartikel eingesetzt wird.

7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß bei der oder im Anschluß an die Oxydation der Braunkohle oder der Braunkohle im Gemisch mit Ligninen eine weitere Dotierung mit Makro- oder Mikronährstoffen, wie mit Phosphor, erfolgt.
8. Organisches Düngemittel mit Huminstoffcharakter nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Produkt ein C/N-Verhältnis von 9 bis 15 aufweist und gemessen am Gesamtstickstoff der Stickstoff chemisch unterschiedlich gebunden vorliegt, wovon
 - 20 - 45 % als Ammonium-Stickstoff vorliegen
 - 55 - 80 % organisch gebunden sind, wovon
 - bis zu 20 % des Gesamtstickstoffs als Amid und
 - bis zu 60 % fester organisch gebunden sind.
9. Organisches Düngemittel nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß bei einem C/N-Verhältnis von 9 bis 15 das organische Düngemittel bis zu 6 % Gesamtstickstoff enthält.
10. Verwendung des organischen Düngemittels nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß das organische Düngemittel als solches verwendet oder ertrags- und bodenverbessernden Substraten zugesetzt wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No.

PCT/DE 99/04029

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C05F11/02 C05G3/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHEDMinimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C05F C05G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 282 250 A (AMERICAN COLLOID CO) 14 September 1988 (1988-09-14) claims	8-10
A	page 3, line 4 -page 11, line 14	1-7
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 199338 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class C04, AN 1993-301457 XP002134110 & SU 1 763 437 A (UKR COAL ENRICHMENT BRIQUETTING INST), 23 September 1992 (1992-09-23) abstract	1,4,6-10
	— — — — — -/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 March 2000

Date of mailing of the international search report

06/04/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3018

Authorized officer

RODRIGUEZ FONTAO, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Patent Application No.

PCT/DE 99/04029

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 302 524 A (VAN DE VENTER HENDRIK A ET AL) 12 April 1994 (1994-04-12) column 1, line 19 -column 4, line 60; claims	8-10
X	DE 22 47 938 A (KALK CHEMISCHE FABRIK GMBH) 11 April 1974 (1974-04-11) cited in the application	8-10
A	the whole document	1-7
A	US 5 720 792 A (FISCHER KLAUS ET AL) 24 February 1998 (1998-02-24) claims 1-8 column 1, line 43 -column 4, line 3	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int. Appl. No.

PCT/DE 99/04029

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0282250 A	14-09-1988	US 5026416 A AT 64586 T GR 3002169 T IN 173088 A JP 63301804 A KR 9610587 B US 5034045 A	25-06-1991 15-07-1991 30-12-1992 05-02-1994 08-12-1988 06-08-1996 23-07-1991
SU 1763437 A	23-09-1992	NONE	
US 5302524 A	12-04-1994	AU 624506 B AU 5496990 A DE 4015277 A FR 2646754 A GB 2231564 A,B IT 1241137 B JP 3008788 A ZA 9003524 A	11-06-1992 15-11-1990 22-11-1990 16-11-1990 21-11-1990 29-12-1993 16-01-1991 27-02-1991
DE 2247938 A	11-04-1974	NONE	
US 5720792 A	24-02-1998	DE 4308951 A AT 156793 T CA 2157275 A WO 9421576 A DE 59403735 D EP 0689526 A ES 2111296 T	22-09-1994 15-08-1997 29-09-1994 29-09-1994 18-09-1997 03-01-1996 01-03-1998

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inn. Internat. Aktenzeichen

PCT/DE 99/04029

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C05F11/02 C05G3/00

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C05F C05G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 282 250 A (AMERICAN COLLOID CO) 14. September 1988 (1988-09-14) Ansprüche	8-10
A	Seite 3, Zeile 4 -Seite 11, Zeile 14	1-7
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 199338 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class C04, AN 1993-301457 XP002134110 & SU 1 763 437 A (UKR COAL ENRICHMENT BRIQUETTING INST), 23. September 1992 (1992-09-23) Zusammenfassung	1,4,6-10

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindende Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindende Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

27. März 2000

Abschließdatum des internationalen Recherchenberichts

06/04/2000

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentkanal 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 851 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Beauftragter

RODRIGUEZ FONTAO, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. Klassifizierungszeichen

PCT/DE 99/04029

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 302 524 A (VAN DE VENTER HENDRIK A ET AL) 12. April 1994 (1994-04-12) Spalte 1, Zeile 19 -Spalte 4, Zeile 60; Ansprüche	8-10
X	DE 22 47 938 A (KALK CHEMISCHE FABRIK GMBH) 11. April 1974 (1974-04-11) in der Anmeldung erwähnt	8-10
A	das ganze Dokument	1-7
A	US 5 720 792 A (FISCHER KLAUS ET AL) 24. Februar 1998 (1998-02-24) Ansprüche 1-8 Spalte 1, Zeile 43 -Spalte 4, Zeile 3	1-10

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Int. Klass. Aktenzeichen

PCT/DE 99/04029

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0282250 A	14-09-1988	US 5026416 A AT 64586 T GR 3002169 T IN 173088 A JP 63301804 A KR 9610587 B US 5034045 A	25-06-1991 15-07-1991 30-12-1992 05-02-1994 08-12-1988 06-08-1996 23-07-1991
SU 1763437 A	23-09-1992	KEINE	
US 5302524 A	12-04-1994	AU 624506 B AU 5496990 A DE 4015277 A FR 2646754 A GB 2231564 A, B IT 1241137 B JP 3008788 A ZA 9003524 A	11-06-1992 15-11-1990 22-11-1990 16-11-1990 21-11-1990 29-12-1993 16-01-1991 27-02-1991
DE 2247938 A	11-04-1974	KEINE	
US 5720792 A	24-02-1998	DE 4308951 A AT 156793 T CA 2157275 A WO 9421576 A DE 59403735 D EP 0689526 A ES 2111296 T	22-09-1994 15-08-1997 29-09-1994 29-09-1994 18-09-1997 03-01-1996 01-03-1998